

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009780059 **Image available**

WPI Acc No: 1994-059912/ 199408

XRAM Acc No: C94-026785

XRPX Acc No: N94-047199

Humidity and temp.-resistant electrophotographic toner - comprises
titania treated with silicone oil or varnish in aq. medium followed by
further treatment in organic medium

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 6011887 | A | 19940121 | JP 92191417 | A | 19920626 | 199408 B |
| JP 2992917 | B2 | 19991220 | JP 92191417 | A | 19920626 | 200005 |

Priority Applications (No Type Date): JP 92191417 A 19920626

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|----------------------------------|
| JP 6011887 | A | | 9 | G03G-009/08 | |
| JP 2992917 | B2 | | 9 | G03G-009/08 | Previous Publ. patent JP 6011887 |

Abstract (Basic): JP 6011887 A

Toner contains TiO₂ and has wt. average particle size of 5-10
microns. The TiO₂ is treated with silicone oil or silicone varnish in
aq. medium, followed by further treatment in organic medium.

Pref. amt. of silicone oil or varnish in the treatment process is
0.1-40 (0.1-20) pts.wt. per 100 pts.wt. TiO₂. The organic medium contg.
silicone oil or varnish is also claimed. Pref. TiO₂ particles has
average dia. 0.02-0.3 microns and light transmission of 40% or more at
40 nm.

USE/ADVANTAGE - The toner is little affected by humidity and temp.
of the environment, and provides an image with low fogging. It also has
good consistency in tribo-electrification. The toner is applied to
electrophotography, electrostatic recording and electrostatic printing.

Dwg.1/1

Title Terms: HUMIDITY; TEMPERATURE; RESISTANCE; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER;
COMPRISE; TITANIA; TREAT; SILICONE; OIL; VARNISH; AQUEOUS; MEDIUM; FOLLOW
; TREAT; ORGANIC; MEDIUM

Derwent Class: A89; E32; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A12-L05C2; E05-L03A; E23-B; E35-K02;
G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 1306 2504 2511 2600 2609 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 04- 05- 229 331 38- 397 436 445 475 477 541 549 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M903 M904 M910 Q130 Q346 Q348 R032 R01966-M

03 A424 A960 C710 G017 G100 H4 H401 H441 H8 J0 J011 J1 J131 M210 M214
M233 M240 M282 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M630 M782 M903 M904
Q130 Q346 Q348 9408-B8201-M

Chemical Fragment Codes (M4):

02 D000 E350 M280 M320 M412 M511 M520 M530 M540 M782 M903 M904 M910
Q130 Q346 Q348 W003 W030 W326 W334 R01386-M 07541

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; P1445-R F81; S9999 S1025 S1014; S9999 S1376

002 017; ND01; K9610 K9483; K9687 K9676; K9712 K9676; Q9999 Q7114-R;
Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B4717 B4706 B4568; B9999 B4682 B4568
Ring Index Numbers: 07541
Derwent Registry Numbers: 1386-U; 1966-U
Specific Compound Numbers: R01966-M; R01386-M
Generic Compound Numbers: 9408-B8201-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-11887

(43) 公開日 平成6年(1994)1月21日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|----------------|
| G 0 3 G 9/08 | | | G 0 3 G 9/08 | 3 7 4 3 7 2 |

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-191417 | (71) 出願人 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)6月26日 | (72) 発明者 | ▼瀬▲口 剛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岡戸 謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 豊田 善雄 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【目的】 酸化チタンを外添したトナーの種々の環境での帯電安定化を図り、高品質の画像の得られるトナーを提供することにある。

【構成】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5～10 μ mのトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで処理された後、有機溶剤中で再処理されたものであることを特徴とするトナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5～10 μ mのトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで処理された後、有機溶剤中で再処理されたものであることを特徴とするトナー。

【請求項2】 上記水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量が酸化チタン100重量部に対し0.1～40重量部であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 上記再処理がシリコンオイル又はシリコンワニスを含有する有機溶剤中でなされることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 上記水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量が酸化チタン100重量部に対して0.1～20重量部であり、かつ上記有機溶剤中でシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量が酸化チタン100重量部に対して0.1～20重量部であることを特徴とする請求項3に記載のトナー。

【請求項5】 上記酸化チタンが、平均粒径0.02～0.3 μ m、疎水化度40～80%、40nmにおける光透過率40%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】 即ち米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】 次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】 電氣的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られてい

る。

【0006】 これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、又磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】 紙などの最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】 又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】 近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol 22, No. 1 (1983) や「電子写真学会誌」Vol 25, No. 1, P52 (1986) のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】 しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直ちに対比されることはなく、又、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】 フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】 その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】 一般に現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】 今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或は

トナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、更には母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0015】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、又特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】更に上記のごとき帯電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力あるいは、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、又トナー粒子に未付着で添加剤同士が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となってくる。この様な場合、トナーの性能に影響が出て来る。例えば、摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、又カブリの多い画像となる。

【0017】或は連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量に変化し初期時の画像品質を保持することが出来ない、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、又実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、又粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。又この様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとく現像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ないなど、帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0019】更に近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】又、カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電を

リークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】又、特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げるものがないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0023】一方、こういった諸問題を解決する手段の一つにトナーに種々の化学物質を添加する方法がある。

【0024】特に、解像性、濃度均一性あるいはカブリなどの種々の画像特性を改良するのを目的として、トナーの帯電性および流動性の向上のために種々の微粉体を添加することが広く行なわれている。

【0025】こういったトナー諸特性の改良のために添加される微粉体として汎用されているものの一つに酸化チタン微粒子が挙げられ、特にシリコンオイルあるいはシリコンワニスで表面処理されたものは高い疎水化度を持ち、より好ましく用いられる。

【0026】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により、確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一あるいは不十分であったり、必ずしもフルカラートナーに適用した場合満足のいくものではなかった。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷現像用のトナーを提供することにある。

【0028】すなわち本発明の目的は温度等の環境に左右されにくく、つねに安定した摩擦帯電性を有する静電荷現像用のトナーを提供することにある。

5

【0029】本発明の更なる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷現像用のトナーを提供することにある。

【0030】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、酸化チタンを含有する重量平均粒径5～10 μ mのトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで処理された後、有機溶剤中で再処理されたものであることを特徴とするトナーである。

【0031】更に本発明は、上記再処理がシリコンオイル又はシリコンワニスを含有する有機溶剤中でなされることを特徴とするトナーである。

【0032】酸化チタン微粒子の製造法としては、気相中で四塩化チタンあるいはアルコキシチタンを酸化して作る乾式法および水溶液中で四塩化チタンを加水分解して作る湿式法がある。

【0033】四塩化チタンを用いる乾式法においては反応中有毒な塩素ガスが発生し、これを回収するため大がかりな製造装置および複雑な製造工程を必要とするだけでなく、高温での温度制御が難しいという難点を有する。またアルコキシチタンを用いた場合、原料が非常に高価だけでなく、温度制御がより厳しいため、コスト的に不利となる。

【0034】一方、湿式法においては四塩化チタン等を使用しても有毒な副生成物は発生しないため、四塩化チタンを原材料とした湿式法が安全性、製造工程の簡易さ、材料コストの点で好ましい。しかしながら、このようにして得られた湿式酸化チタンをそのまま水系中から取り出す場合、2次凝集などにより合一粒子が生じ乾燥後に均一な微粉体として得られず、トナーに外添した場合望ましい特性が得られない。そこで、合一防止さらに高い疎水化の目的で、水系中で特定のシリコンオイルあるいはシリコンワニスにより処理することが好ましい。しかしながら、確かにこういった処理により粒子の合一は防止され、ある程度の疎水化度をもった酸化チタン微粒子が得られるが、水系中において、元来疎水性であるシリコンオイルあるいはシリコンワニスにより親水性である酸化チタンを均一に処理することは難しく、この酸化チタンをトナーに添加しても、フルカラーに適用した場合やはり必ずしも満足のいくものではない。

【0035】本発明者らは、トナーの帯電性の安定化について鋭意検討した結果、特定のシリコンオイルあるいはシリコンワニスを水系中で処理した後、このシリコンオイルあるいはシリコンワニスを溶解し得る有機溶剤中でさらに再処理した平均粒径が0.02～0.3 μ m、疎水化度が40～80%と非常に高い酸化チタンが均質な疎水化処理が行なえ、粒子同士の合一もないことを見出し、その酸化チタンを含有したトナーが帯電の安定化、流動性付与の点で極めて優れた特性を持つことを見出したのである。

6

【0036】ここで、シリコンオイルあるいはシリコンワニスの処理量は、水系処理において酸化チタン100重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは1～30重量部とするのが良い。また、有機溶剤中での再処理においては疎水化度を40～80%、好ましくは60～80%にすれば良い。すなわち、疎水化度は40%より小さいと、高温下での長期放置による帯電低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり装置の複雑化となり、また疎水化度が80%を超えると酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0037】またその粒径は流動性付与の点から、0.02～0.3 μ mが良い。粒径が0.3 μ mより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また、0.02 μ mより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0038】本発明において酸化チタンの処理方法としては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながらシリコンオイルまたはシリコンワニスで処理した後ろ過し乾燥して得られた酸化チタン微粒子を、有機溶剤中で再処理する方法が効果的であり、疎水化度の高い酸化チタン微粒子が得られる。

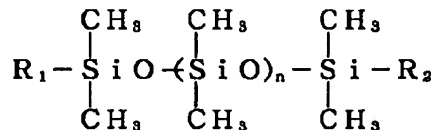
【0039】また、有機溶剤中で再処理する際、第二のシリコンオイル又はシリコンワニスとしてさらにシリコンオイルまたはシリコンワニスを加えても良い。第二のシリコンオイルあるいはシリコンワニスとしては水系中での処理に使用した第一のシリコンオイルあるいはシリコンオイルと異なるものを用いても良い。異なる組み合わせを用いた場合、得られる酸化チタンは2種類以上のシリコンオイル又はシリコンワニスで均一に処理されており、複数の機能を持たせることができ好ましいものとなる。

【0040】水系中での処理と有機溶剤中での処理の両方にシリコンオイル又はシリコンワニスを用いる場合、その処理量は、前者・後者ともに酸化チタン100重量部に対して0.1～20重量部とするのが良い。

【0041】本発明に用いられる、シリコンオイルとしては、特に制約はないが一般式

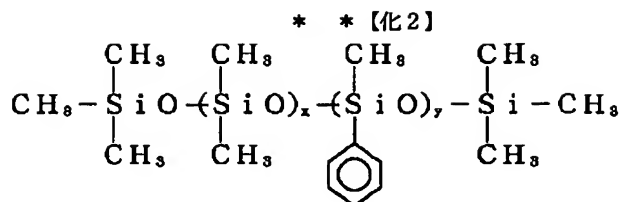
【0042】

【化1】



(R₁, R₂はCH₃またはOHを示す。)で表されるジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

【0043】



で表されるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、などが使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変性、カルボキシル変性、メルカプト変性、アルコール変性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0044】上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50～1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では揮発分が多く、処理効果が長続きしない。また1000センチストークスを超えると、水系中で均一処理が難しくなり、処理効率が極端に悪化してしまう。

【0045】本発明に用いられるシリコンワニスも、25℃における粘度が50～1000センチストークスであれば何ら構わない。

【0046】さらに本発明においては、処理された酸化チタンが、固型分濃度0.1%でエタノール溶媒に分散させた際の400nmの光長における光透過率が40%以上であることも一つの特徴である。

【0047】すなわち、本発明の酸化チタンをフルカラートナーとして使用した場合、可視光における透過性が悪いと、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明なものが得られない。

【0048】尚、本発明における透過率の測定は島津製作所製UV2200で行った。

【0049】また、トナーを重量平均粒径5～10μmと小粒径化した場合にも本発明の酸化チタンは好適である。トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。

【0050】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

【0051】本発明に係るトナーとキャリアを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～12重量%、好ましくは3～

9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、10重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0052】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5～9重量部である。

【0053】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、有機樹脂粒子等がある。

【0054】本発明のトナーの製造にあたっては、熟ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熟混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

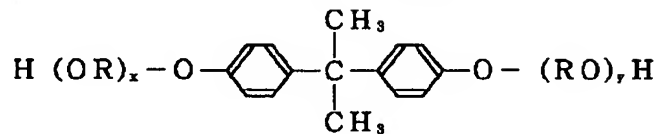
【0055】本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

【0056】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0057】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強

帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

*【0058】特に、次式
【0059】
【化3】



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0060】本発明のトナーを用いてキャリアを使用する二成分現像剤とする場合には、キャリア表面の被覆樹脂として電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸(又はそのエステル)単量体およびメタクリル酸(又はそのエステル)単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5~70重量%とすることが好ましい。

【0061】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、α-メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー(アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー)などがあり、メタクリル酸エステルモノマー(メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー)などがある。

【0062】本発明に使用されるキャリア芯材(磁性粒子)としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。

【0063】次に本発明のトナーを使用して非磁性一成分

分現像を行なう場合の画像形成装置の一例を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。図1に、潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置を示す。1は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。2は現像剤担持体であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。非磁性一成分カラートナーはホッパー3に貯蔵されており、供給ローラー4により現像剤担持体上へ供給される。なお供給ローラー4は現像後の現像剤担持体上のトナーのはぎ取りも行っている。現像剤担持体上に供給されたトナーは現像剤塗付ブレード5によって均一かつ薄層に塗付される。現像剤塗付ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、3~250g/cm、好ましくは10~120g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗付が困難になり、トナーの帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となる。また当接圧力が250g/cmを超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナーどうしが凝集したり、あるいは粉砕されてしまうため好ましくない。当接圧力を3~250g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、またトナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗付ブレードは、所望の極性にトナーを帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0064】本発明においては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が好適である。さらにポリアミド樹脂等でコートしても良い。また導電性ゴム等を使用すれば、トナーが過剰に帯電するのを防ぐことができて好ましい。

【0065】なお、本発明で提案した、ブレードにより現像剤担持体上にトナーを薄層コートする系においては、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体上のトナー層の厚さを現像剤担持体と潜像保持体との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが必要である。すなわち、図1に示すバイアス電源6により、現像剤担持体と潜像保持体間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像剤担持体上から潜像保持体上へのトナーの移動を容易にし、さらに良質の画像を得ることができ

【0066】以下に本発明の測定法について述べる。

【0067】(1) トナー粒度測定：粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0068】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して2~40μmの体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係るところの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径(D₄) (各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする)、体積分布から求めた重量基準の粗粉量(16.0μm以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉個数(5.04μm以下)を求めた。

【0069】(2) 疎水化度測定：メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確かめる実験的試験である。

【0070】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0071】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を詳細に説明する。％は重量％を意味し、かつ、部は重量部を意味する。

【0072】(酸化チタンの製造例1) 水系中で生成した親水性酸化チタン微粒子を混合攪拌しながら、処理剤として、25℃における粘度が500センチストークスのジメチルポリシロキサンを水系中に分散させエマルジョンとしたものを、固型分換算で酸化チタン微粒子の10％となるように粒子が合一しないよう添加混合した後、乾燥解砕し、疎水化度35%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率が50%の酸化チタン微粒子Aを得た。

【0073】(酸化チタンの製造例2) 酸化チタンAをキシレン系溶剤中に混合、粒子が合一しないように攪拌し、乾燥、解砕して疎水化度60%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率55%の酸化チタンBを得た。

【0074】(酸化チタンの製造例3) 製造例1においてジメチルポリシロキサンを35重量%使用する以外は同様にして疎水化度55%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率30%の酸化チタンCを得た。

10 【0075】(酸化チタンの製造例4) 酸化チタンCをキシレン系溶剤中に混合、粒子が合一しないように攪拌し、乾燥、解砕して疎水化度70%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率50%の酸化チタンDを得た。

【0076】(酸化チタンの製造例5) 水系中で生成した親水性酸化チタン微粒子をシリコンオイルあるいはシリコンワニスによる処理無し条件下で乾燥、解砕し、その後キシレン溶剤下で製造例1で使用したジメチルポリシロキサン10%で処理して、疎水化度40%、平均粒径0.4μm、400nmにおける透過率5%の酸化チタンEを得た。

【0077】(酸化チタンの製造例6) 製造例5においてジメチルポリシロキサンの量を35%とする以外は同様にして疎水化度70%、平均粒径0.4μm、400nmにおける透過率10%の酸化チタンFを得た。

【0078】(酸化チタンの製造例7) 酸化チタンAをキシレン系溶剤中に混合攪拌し、製造例1で使用したシリコンオイルを溶剤中に溶かした処理剤を、酸化チタン微粒子に対して固型分で5%となるように粒子が合一しないように添加混合し、乾燥、解砕して疎水化度70%、平均粒径0.08μm、400nmにおける透過率55%の酸化チタンGを得た。

【0079】(酸化チタンの製造例8) 製造例7において、シリコンオイルとして25℃における粘度が30000センチストークスのジメチルポリシロキサンを使用して疎水化度72%、平均粒径0.08μm、400nmにおける透過率50%の酸化チタンHを得た。

【0080】(酸化チタンの製造例9) 製造例7においてフッ素変性シリコンオイルを5重量%使用する以外は同様にして、疎水化度80%、平均粒径0.06μm、400nmにおける透過率50%の酸化チタンIを得た。

【0081】(酸化チタンの製造例10) 製造例1においてジメチルポリシロキサンを25重量%使用する以外は同様にして、疎水化度55%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率40%の酸化チタンJを得た。

【0082】(酸化チタンの製造例11) 製造例7において25重量%の処理剤とする以外は同様にして、疎水化度75%、平均粒径0.15μm、400nmにお

る透過率20%の酸化チタンKを得た。

* * 【0083】実施例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を 100部
縮合して得られたポリエステル樹脂
フタロシアニン顔料 4部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 4部

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上溶解混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して本発明の粒度分布となるように2~10μを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0084】この粒子に酸化チタンB1.0%をヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が8.2μmであった。

【0085】メチルメタクリレート75%、ブチルアクリレート25%からなる共重合体(重量平均分子量20万)を、重量平均粒径45μm、35μm以下が4.2%、35~40μmが9.5%、74μm以上が0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-F系フェライトキャリアに、0.5%コーティングしたキャリアを用意し、上記トナー5部に対し、このコーティングキャリアを総量100部になるように混合し現像剤とした。

【0086】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)にて現像コントラストを330Vに設定し、23℃/60%下で画出しを行なった。得られた画像はマクベスRD918型でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行なった(以後の画像濃度測定方法も同様)。この画像濃度は1.50と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。またOHP投影像も鮮明でにがりのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.08と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃, 10%RH)においても現像コントラストを330Vに設定し、画出しを行なったところ、画像濃度も1.45と高く、本発明により低温下での帯電量制御に効果のあったことを示唆している。

【0087】また、高温高温下でも(30℃/80%)同様に現像コントラストを330Vに設定し、画出しを行なったところ、画像濃度も1.57と非常に安定で良好な画像が得られた。

【0088】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0089】実施例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンDを使用する以外は実施例1と同様に行なったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.40~1.46と若干低くなったものの良好な結果が得られた。

【0090】実施例3

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)の現像器を図1に示すように改造し、キャリアを使用しない以外は実施例1と同様に3,000枚の画出しを行なったところ、画像濃度は
20℃/20%下で1.47~1.49
23℃/60%下で1.50~1.54
30℃/80%下で1.52~1.57
と良好な結果が得られた。

【0091】比較例1

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンAを使用する以外は実施例1と同様に行なったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.74と高くなり、実施例1に比べればカブリおよびトナー飛散も若干認められた。但し、実画像上では問題はなかった。

【0092】比較例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンCを使用する以外は実施例1と同様に行なったところ、30℃/80%下で連続コピー2,000枚頃から画像濃度が1.75と高くなり、カブリ、トナー飛散が若干認められた。またOHP投影像に若干鮮明さが低下した。

【0093】比較例3

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンEを使用する以外は実施例1と同様に行なったところ、流動性が低下し、画質が低下するとともに、OHP投影像の鮮明さが悪化した。

【0094】比較例4

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンFを使用する以外は実施例1と同様に行なったところ、流動性が低下し、画質が低下するとともにOHP投影像の鮮明さが悪化した。

【0095】実施例4

実施例1中の酸化チタンB1.0%を酸化チタンG1.0%に代えた他は、実施例1と同様にして現像剤を調製した。

【0096】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)にて現像コントラストを330Vに設定し、23℃/60%下で画出しを行なった。得られた画像はマクベスRD918型でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行なった(以後の画像濃度測定方法も同様)。この画像濃度は1.49と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。またOHP投影像も鮮明でにがりのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.08と小さく、カブリ、鮮明さも

15

初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃, 10%RH)においても現像コントラストを330Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.44と高く、本発明により低温下での帯電量制御に効果のあったことを示唆している。

【0097】また、高温高温下でも(30℃/80%)同様に現像コントラストを330Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.56と非常に安定で良好な画像が得られた。

【0098】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0099】実施例5

実施例4の酸化チタンGのかわりに、酸化チタンHを使用する以外は実施例4と同様に行ったところ、23℃/60%下で10,000枚のコピーを行なっても画像濃度変動が1.45~1.49とほとんど見られず、画像劣化のない良好な結果が得られた。

【0100】実施例6

実施例4の酸化チタンGのかわりに、酸化チタンIを使用する以外は実施例4と同様に行ったところ、流動性の非常に良好なトナーが得られ、20℃/10%下で画像濃度が1.38~1.44と若干低くなったが非常に鮮明な画像が得られた。

【0101】実施例7

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)の現像器を図1に示すように改造し、キャリアを使用しない以外は実施例4と同様に3,000枚の画出しを行ったところ、画像濃度は20℃/20%下で1.47~1.49

16

23℃/60%下で1.50~1.54

30℃/80%下で1.52~1.57

と良好な結果が得られた。

【0102】比較例5

実施例4の酸化チタンGのかわりに酸化チタンJを使用する以外は実施例4と同様に行ったところ、30℃/80%下で連続コピー2,000枚頃から画像濃度が1.75と高くなり、カブリ、トナー飛散が若干認められた。またOHP投影像に若干鮮明さが低下した。

【0103】比較例6

実施例4の酸化チタンGのかわりに、酸化チタンKを使用する以外は実施例4と同様に行ったところ、流動性が低下し、画質が低下するとともに、OHP投影像の鮮明さが悪化した。

【0104】

【発明の効果】本発明によれば酸化微粒子の疎水化処理法の改良、特に有機溶媒中でオイルの再処理を行なうことにより、この処理を施した酸化チタンを外添したトナーの種々の環境での帯電安定化が図れ、また良好な流動性を示し、高画質化が達成された。

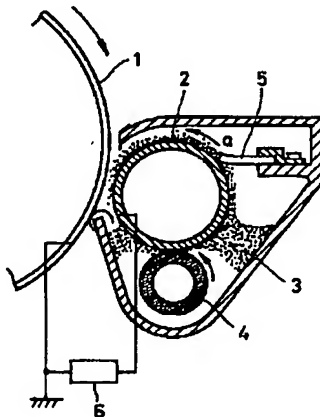
【図面の簡単な説明】

【図1】現像装置の一例を示した説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 2 現像剤担持体
- 3 ホッパー
- 4 供給ローラー
- 5 現像剤塗布ブレード
- 6 電源

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)